

PTO 07-[1839]

Japanese Patent

Document No. 04164923

**POLYPHOSPHOSILAZANE, ITS MANUFACTURING METHOD, AND CERAMIC  
CONTAINING PHOSPHORUS ATOMS**

[Porifosufoshirazan To Sono Seizo Hoho  
Oyobi Rin Genshi Ganyu Seramikkusu]

Toshiyoshi Takatsu, Yuji Tashiro, Toru Funayama,  
Tomohiro Kato, and Takeshi Isoda

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

January 2007

Translated by: Schreiber Translations, Inc.



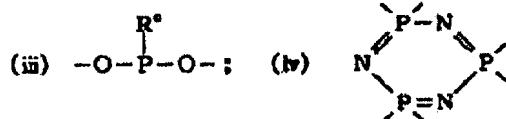
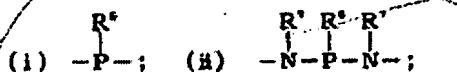
Specification

1. Title of the invention

Polyphosphosilazane, Its Manufacturing Method, and Ceramic  
Containing Phosphorus Atoms

2. Claims

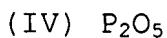
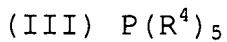
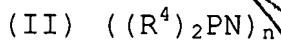
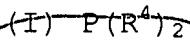
1. A polyphosphosilazane, characterized by the fact that in a polysilazane, at least one kind of crosslinking bonds represented by the following general formulas (i)-(iv); the phosphorus/silicon atom ratio is in a range of 0.01-5; and the number average molecular weight is about 200-500,000.



<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

(In the formulas, R<sup>6</sup> represents hydrogen atom, halogen atom, and alkyl group, alkenyl group, cycloalkyl group, aryl group, alkoxy group, alkylamino group, hydroxyl group, or amino group having 1-20 carbon atoms, and R<sup>7</sup> represents a residue being coupled with nitrogen atoms of the group having nitrogen atoms of R<sup>6</sup>.)

2. A method for manufacturing a polyphosphosilazane, characterized by the fact that a polyphosphosilazane with a phosphorus/silicon atom ratio in a range of 0.01-5 and a number average molecular weight in a range of 200-500,000 is obtained by reacting a polysilazane with a number average molecular weight of about 100-500,000 having at least a SiH bond or SiNH bond in the molecule and phosphorus compounds represented by the following general formulas (I)-(V).



(In these formulas, R<sup>4</sup> may be the same or different and represents hydrogen atom, halogen atom, and alkyl group, alkenyl group, cycloalkyl group, aryl group, alkoxy group, alkylamino group, hydroxyl group, or amino group having 1-20 carbon atoms, and n represents an integer of 2 or more.)

3. The method of Claim 2, characterized by the fact /2  
that said polysilazane is a polysilazane with a number average  
molecular weight of about 100-50,000 having a main skeleton  
mainly consisting of a unit represented by a general formula  
(VI):

// Insert formula (VI) //

(In the formula,  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  represent hydrogen atom, alkyl  
group, alkenyl group, cycloalkyl group, aryl group, or groups in  
which groups being directly connected with silicones are carbons  
except for these groups, alkylsilyl group, alkylamino group,  
alkoxy group, and at least one of  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  is a hydrogen  
atom.)

4. A ceramic containing phosphorus, characterized by the  
fact that in a ceramic that includes at least silicon, nitrogen,  
and phosphorus and has a phosphorus/silicon atom ratio in a  
range of 0.01-5, said ceramic has a bond represented by a  
formula  $Si-O-P$ ,  $Si-P$ , or  $P-N$ .

5. The ceramic containing phosphorus of Claim 3,  
characterized by the fact that said ceramic is a transparent  
thin film with a refractive index of at least 1.6 or more.

### 3. Detailed explanation of the invention

#### (Industrial application field)

The present invention pertains to a new polyphosphosilazane, its manufacturing method, and a ceramic containing phosphorus.

#### (Prior art and its problems)

As polysilazane, perhydrosilazane, polyorgano(hydro)silazane, polymethallosilazane (as metals, for example, Ti, Al, Zr, B, etc., are included), etc., are reported, however there is no report about polyphosphosilazane.

These inventors found out that a polyphosphosilazane could be obtained by reacting polysilazane and a phosphorus compound. At the same time, it was found out that the polyphosphosilazane had excellent adhesion with various kinds of base materials, could easily prepare a thin film by a simple coating method such as dip coating and spray coating and if the thin film was heat-treated, a transparent ceramic thin film with a high refractive index could be obtained, compared with a ceramic thin film being obtained from a conventional polysilazane.

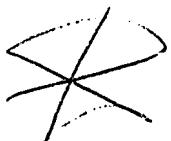
#### (Purpose of the invention)

Accordingly, the purpose of the present invention is to provide a new polysilazane, which has excellent adhesion to various kinds of base materials and gives a transparent ceramic

thin film with a high refractive index by a heat treatment, its manufacturing method, and a ceramic containing phosphorus. (Means to achieve the invention)

The present invention provides a polyphosphosilazane characterized by the fact that in a polysilazane, at least one kind of crosslinking bonds represented by the following general formulas (i)-(iv); the phosphorus/silicon atom ratio is in a range of 0.01-5; and the number average molecular weight is about 200-500,000.

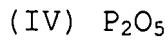
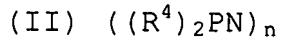
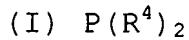
// Insert formulas (i)-(iv) //

 p226

(In the formulas,  $R^6$  represents hydrogen atom, halogen atom, and alkyl group, alkenyl group, cycloalkyl group, aryl group, alkoxy group, alkylamino group, hydroxyl group, or amino group having 1-20 carbon atoms, and  $R^7$  represents a residue being coupled with nitrogen atoms of the group having nitrogen atoms of  $R^6$ .)

Also, the present invention provides a method for manufacturing a polyphosphosilazane characterized by the fact that a polyphosphosilazane with a phosphorus/silicon atom ratio

in a range of 0.01-5 and a number average molecular weight in a range of 200-500,000 is obtained by reacting a polysilazane with a number average molecular weight of about 100-500,000 having at least a SiH bond or SiNH bond in the molecule and phosphorus compounds represented by the following general formulas (I)-(V).



(In these formulas,  $R^4$  may be the same or different and represents hydrogen atom, halogen atom, and alkyl group, alkenyl group, cycloalkyl group, aryl group, alkoxy group, alkylamino /3 group, hydroxyl group, or amino group having 1-20 carbon atoms, and n represents an integer of 2 or more.)

Furthermore, the present invention provides a ceramic containing phosphorus characterized by the fact that in a ceramic that includes at least silicon, nitrogen, and phosphorus and has a phosphorus/silicon atom ratio in a range of 0.01-5, said ceramic has a bond represented by a formula Si-O-P, Si-P, or P-N.

In the polysilazane being used as a raw material in the present invention, the number average molecular weight having at

least a SiH bond or SiNH bond in the molecule is in a range of about 100-50,000. In such a polysilazane, perhydrosilazane, polyorgano(hydro)silazane, and polymethallosilazane are included.

As the phosphorus compound being reacted with the polysilazane, phosphorus compounds represented by the above-mentioned general formulas (I)-(V) are used. As its detailed examples, alkylphosphine and aryl phosphine (for example, trimethylphosphine, triethylphosphine, tripropylphosphine, tributylphosphine, triphenylphosphine, etc.); phosphorous ester (for example, trimethyl phosphite, triethyl phosphite, tripropyl phosphite, tributyl phosphite, etc.); phosphoric ester (for example, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tributyl phosphate, etc.); amidephosphine (for example, hexamethyl phosphorus triamide, hexamethyl phosphoric triamide, etc.); phosphazene (for example, phosphonitric chloride trimer), phosphine halide (for example, phosphorus trichloride, phosphorus pentachloride, etc.); phosphoric acid, etc., are mentioned.

In other words, in the polyphosphosilazane of the present invention, the polysilazane being used as its raw material has a first characteristic.

The reaction of such a polysilazane and phosphorus compounds and the structure of compounds being obtained by the reaction depend on the kind of phosphorus compounds.

For example, in case  $P(R^4)_2$  represented by the general formula (I) is used as the phosphorus compound, the polyphosphosilazane being obtained is a compound characterized by having a side chain group or ring-shaped and crosslinked structures in which hydrogen atoms bonded with at least partial silicon atoms of the main skeleton of the polysilazane and/or hydrogen atoms bonded with nitrogen atoms are reacted with  $P(R^4)_2$  and the silicon atoms and/or nitrogen atoms are condensed with  $P(R^4)_2$ .

Next, the reaction of the polysilazane and phosphorus compounds is mentioned in detail.

In the reaction of a Si-H bond of the polysilazane and a substance having an alkoxy group of  $P(R^4)_2$ , an alkoxy ( $OR^5$ ) of a phosphorus compound  $P(OR^5)mR^4_{2-m}$  ( $R^5$  represents an alkyl group,  $m = 1, 2, \text{ and } 3$ ) pulls out the hydrogen atom of the Si-H bond, generates  $R^5H$ , and isolates it, so that a Si-O-P bond is formed.

// Insert reaction (1) //

On the other hand, in the reaction of a N-H bond of the polysilazane and  $P(OR^5)mR^4_{2-m}$ , the hydrogen atom of the N-H bond is pulled out by  $P(OR^5)mR^4_{2-m}$ , so that a N-P bond is formed as follows.

// Insert reaction (2) //

Since  $P(OR^5)mR^4_{2-m}$  can be trifunctional at maximum, the polyphosphosilazane being generated can be a mono- to trifunctional polymer with respect to phosphorus in accordance with the kind of starting  $P(OR^5)mR^4_{2-m}$  and the reaction conditions. The monofunctional polymer has the following structure in which a pendant group is introduced into Si and/or N of the main chain of the polysilazane.

// Insert formulas (3) and (4) //

In the di- and trifunctional polymers, ring-shaped and crosslinked structures are formed via P atoms in the polysilazane skeleton. In the ring-shaped structure, a structure in which two functional groups in one molecule of

$P(OR^5)_mR^4_{2-m}$  are condensed with the adjacent silicon atom and nitrogen atom of the polysilazane is included. The /4 crosslinked structure is generated when two or more functional groups of  $P(OR^5)_mR^4_{2-m}$  are condensed with the polysilazane of two molecules or more.

// Insert formulas (5)-(8) //

Also, the above-mentioned ring-shaped structure and crosslinked structure are simultaneously provided into the trifunctional polymer. Usually, polymers represented by formulas (3)-(8) are obtained by the reaction with the polysilazane  $P(OR^5)_mR^4_{2-m}$ .

As mentioned above, the change in the structure from the polysilazane to the polyphosphosilazane is the formation of a new pendant group or ring-shaped and crosslinked structures based on the skeleton of the polysilazane.

In the reaction of a Si-H bond of the polysilazane and a substance having a halogen atom of  $P(R^4)_2$ , the halogen of a

phosphorus compound  $PX_m(R^4)_{2-m}$  (X represents a halogen atom, m = 1, 2, and 3) pulls out the hydrogen atom of the Si-H bond, generates HX, and isolates it, so that Si-P bond is formed.

// Insert reaction (9) //

On the other hand, in the reaction of a N-H bond of the polysilazane and the phosphorus compound having a halogen atom, the hydrogen atom of the N-H bond is pulled out, so that a N-P bond is formed as follows.

// Insert reaction (10) //

Since the phosphorus compound  $PX_m(R^4)_{2-m}$  can be trifunctional at maximum in accordance with the number of halogen atom, the polyphosphosilazane being generated can be a mono- to trifunctional polymer with respect to phosphorus. The monofunctional polymer has the following structure in which a pendant group is introduced into Si and/or N of the main chain of the polysilazane.

// Insert formulas (11) and (12) //

In the di- and trifunctional polymers, ring-shaped and crosslinked structures are formed via P atoms in the polysilazane skeleton. In the ring-shaped structure, a structure in which two functional groups in one molecule of the phosphorous compound are condensed with the adjacent silicon atom and nitrogen atom of the polysilazane is included. The crosslinked structure is generated when two or more functional groups of the phosphorous compound are condensed with the polysilazane of two molecules or more.

// Insert formulas (13)-(16) //

Also, the above-mentioned ring-shaped structure and crosslinked structure are simultaneously provided into the trifunctional polymer.

In the reaction of a Si-H bond of the polysilazane and a substance having a hydrogen atom of the phosphorous compound

$P(R^4)_2$ , the hydrogen atom of a phosphorus compound  $PH_m(R^4)_{2-m}$  pulls out the hydrogen atom of the Si-H bond, generates  $H_2$ , and isolates it, so that Si-P bond is formed.

// Insert reaction (17) //

On the other hand, in the reaction of a N-H bond of the polysilazane and the phosphorus compound having a hydrogen atom, the hydrogen atom of the N-H bond is pulled out, so that a N-P bond is formed as follows.

// Insert reaction (18) //

/5

Since the phosphorus compound  $PH_m(R^4)_{2-m}$  can be trifunctional at maximum in accordance with the number of halogen atom, a polyphosphosilazane with a structure similar to that explained for the phosphorus compound  $PX_{m-1}(R^4)_{2-m}$  can be generated.

In the reaction of a Si-H bond of the polysilazane and a substance having alkyl group, alkenyl group, cycloalkyl group, aryl group, and alkylamino group, the organic group of the phosphorus compound  $P(R^4)_2$  pulls out the hydrogen atom of the

Si-H bond, generates  $R^4H$ , and isolates it, so that Si-P bond is formed.

// Insert reaction (19) //

However, in case one side of the group being bonded with a nitrogen atom in the alkylamino group is a hydrogen atom, a dehydrogenation reaction is caused, and a Si-N-P bond is formed by the following reaction.

// Insert reaction (20) //

On the other hand, in the reaction of a N-H bond of the polysilazane and the phosphorus compound having alkyl group, alkenyl group, cycloalkyl group, aryl group, or alkylamino group, the hydrogen atom of the N-H bond is pulled out, so that a N-P bond is formed as follows.

// Insert reaction (21) //

Since the phosphorus compound  $P(R^4)_2$  can be trifunctional at maximum, the polyphosphosilazane being generated has a structure similar to the case where the above-mentioned phosphorus compound  $PX_m(R^4)_{2-m}$  or  $PH_m(R^4)_{2-m}$  is used in accordance with the kind of starting phosphorus compound or the reaction conditions.

In the reaction of a Si-H bond of the polysilazane and a substance having an amino group and a hydroxyl group of the phosphorus compound  $P(R^4)_2$ , the hydrogen atom in Z of a phosphorus compound  $PZ_m(R^4)_{2-m}$  (Z represents an amino group or hydroxyl group) pulls out the hydrogen atom of the Si-H bond, generates  $H_2$ , and isolates it, so that a Si-N-P bond or Si-O-P bond is formed.

// Insert reactions (22) and (23) //

On the other hand, in the reaction of a N-H bond of the polysilazane and the phosphorus compound having an amino group and a hydroxyl group, the hydrogen atom of the N-H bond is pulled out, so that a N-P bond or N-O-P bond is formed as follows.

// Insert reactions (24) and (25) //

Since the phosphorus compound  $PZ_m(R^4)_{2-m}$  can be trifunctional at maximum in accordance with the number of amino group and the hydroxyl group, the polyphosphosilazane being generated can be a mono- to trifunctional polymer with respect to phosphorus. The monofunctional polymer has the following structure in which a pendant group is introduced into Si and/or N of the main chain of the polysilazane.

// Insert formulas (26)-(29) //

In the di- and trifunctional polymers, ring-shaped and crosslinked structures are formed via P atoms in the polysilazane skeleton. In the ring-shaped structure, a structure in which two functional groups in one molecule of the phosphorous compound are condensed with the adjacent silicon atom

and nitrogen atom of the polysilazane is included. The crosslinked structure is generated when two or more functional groups of the phosphorous compound are condensed with the polysilazane of two molecules or more.

// Insert formulas (30)-(37) //

Also, the above-mentioned ring-shaped structure and /6 crosslinked structure are simultaneously provided into the trifunctional polymer.

Next, the reaction of the polysilazane and a substance of  $n = 3$  of the phosphazene  $((R_2^4PN)_n)$  is shown.

In the reaction of a Si-H bond of the polysilazane and  $(R_2^4PN)_3$ ,  $R^4$  group of  $(R_2^4PN)_3$  pulls out the hydrogen atom of the Si-H bond, generates  $R^4H$ , and isolates it, so that a Si-P bond is formed.

// Insert reaction (38) //

On the other hand, in the reaction of a NH bond of the polysilazane and  $(R_2^4PN)_3$ , the hydrogen atom of the NH bond is pulled out by  $R^4$  of  $(R_2^4PN)_3$ , so that a N-P bond is newly formed.

// Insert reaction (39) //

Since  $(R_2^4PN)_3$  can be hexafunctional at maximum, the polyphosphosilazane being generated can be a mono- to trifunctional polymer with respect to the phosphazene molecule in accordance with the kind of starting  $(R_2^4PN)_3$  or the reaction conditions. The monofunctional polymer has the following structure in which a pendant group is introduced into Si and/or N of the main chain of the polysilazane.

// Insert formulas (40) and (41) //

In the di- to hexafunctional polymers, ring-shaped and crosslinked structures are formed via the phosphazene molecules in the polysilazane skeleton.

In the ring-shaped structure, a structure in which two or more functional groups in one molecule of the phosphazene are condensed with the silicon atoms and/or nitrogen atoms of the same polysilazane molecules is included. The crosslinked structure is generated when two or more functional groups of the phosphazene are condensed with the polysilazane of two molecules or more.

// Insert formulas (42)-(48) //

Also, the above-mentioned ring-shaped structure and /7 crosslinked structure are simultaneously provided into the trifunctional polymer.

The polysilazane being used in the present invention is a polysilazane having at least a Si-H bond or Si-N-H bond in the molecule, however a copolymer of the polysilazane and other polymers or a mixture of the polysilazane and other compounds can also be employed, not to mention a single polysilazane.

In the polysilazane being used in the present invention, there are polysilazanes with chain shape, ring shape, or crosslinked structure or polysilazanes that simultaneously have these several structures in the molecule, and they can be used alone or as a mixture.

As the polysilazane being preferably used in the present invention, a polysilazane with a number average molecular weight of about 100-50,000 having a main skeleton mainly consisting of a unit represented by the following general formula (VI):

// Insert formula (VI) //

(In the formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> represent hydrogen atom, alkyl group, alkenyl group, cycloalkyl group, aryl group, or groups in which groups being directly connected with silicones are carbons except for these groups, alkylsilyl group, alkylamino group,

alkoxy group, and at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> is a hydrogen atom.)

In general, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> of the above-mentioned general formula (VI) are preferably selected from a group comprised of alkyl group having 1-5 carbon atoms, cycloalkyl group having 5-7 carbon atoms, aryl group, alkylsilyl group having 1-4 carbon atoms, alkylamino group having 1-5 carbon atoms, and alkoxy group having 1-5 carbon atoms since the steric hindrance is small. More preferably, they are selected from hydrogen group, methyl group, ethyl group, vinyl group, allyl group, methylamino group, ethylamino group, methoxy group, and ethoxy group are selected.

It is a perhydropolysilazane that has hydrogen atoms in R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> of the general formula (VI), and its manufacturing method is reported in Japan Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-145903 and Communication of Am. Cer. Soc., C-13, January , 1983 by D. Seyferth et al., for instance. It is a mixture of polymers having various structures that is obtained by these methods, and it basically includes a chain-shaped part and a ring-shaped part in the molecule and can be represented by a chemical formula  $-(-\text{SiH}_2\text{NH}-)_a-(-\text{SiH}_2\text{N}-)_b-(\text{SiH}_2)_c$  (a + b + c = 1). An example of the structure of the perhydropolysilazane is shown as follows.

// Insert A //

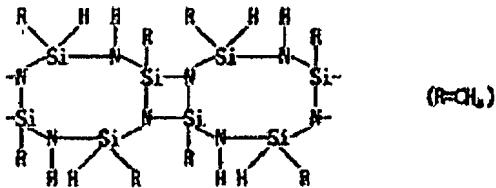
The method for manufacturing the polysilazane having hydrogen atoms in  $R^1$  and  $R^2$  and a methyl group in  $R^3$  in the general formula (VI) is reported in Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984) by D. Serferth et al. The polysilazanes being obtained by this method are a chain-shaped polymer and a ring-shape polymer having a repeated unit of  $-(-SiH_2NCH_2-)-$ , and any of them has no crosslinked structure.

The method for manufacturing a polyorgano(hydro)silazane having hydrogen atoms in  $R^1$  and  $R^2$  and an organic group in  $R^3$  in the general formula (VI) is reported in Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984) by D. Serferth et al. and Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-89230. The polysilazane being obtained by these methods has a repeated unit of  $\text{(-}R^2SiHNH\text{-})$  and mainly has a ring-shaped structure with the degree of polymerization of 3-5 or simultaneously has a chain-shaped structure and a ring-shaped structure in the molecule represented by a chemical formula of  $(R^2SiHNH)_x[(R^2SiH)_{1-5}N]_{1-x}$  ( $0.4 < x < 1$ ).

The polysilazane having a hydrogen atom in  $R^1$  and organic groups in  $R^2$  and  $R^3$  in the general formula (VI) and the polysilazane having organic groups in  $R^1$  and  $R^2$  and a hydrogen atom in  $R^3$  have a repeated unit of  $-(-R^1R^2SiNR^3-)-$  and mainly have a ring-shaped structure with the degree of polymerization of 3-5.

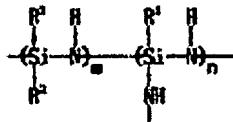
Next, among the polysilazanes being used in the present invention, its representative examples except for the general formula (VI) are mentioned.

Among the polyorgano(hydro)silazanes, a crosslinked structure sometimes exists in the molecule as reported in Communication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984 by D. seyferth et al. Its one example is shown below. /8



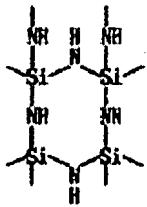
Also, a polysilazane  $(R^1Si(NH)_x)$  having a crosslinked structure being obtained by an ammonia decomposition of  $R^1SiX_2$  ( $X$ : halogen) as reported in Japanese Kokai Patent No. Sho 49[1974]-69717 or a polysilazane having the following structure

being obtained by a co-ammonia decomposition of  $R^1SiX_2$  and  $R^2_2SiX_2$  can also be used as a starting raw material of the present invention.

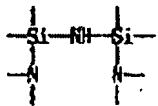


(m, n: Positive integers)

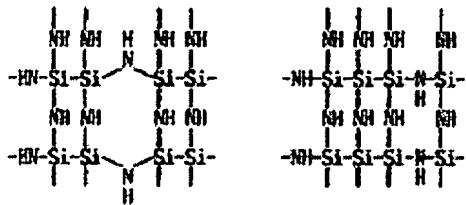
If the polysilazane being used in the present invention has a main chain skeleton consisting of the unit represented by the general formula (VI), the unit represented by the general formula (I) is cyclized as also seen from the above-mentioned case. In this case, its ring-shaped part is a terminal group, and if the polysilazane is not cyclized, the terminal of the main chain skeleton can be a group similar to  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  or hydrogen. The polysilazane is soluble in an organic solvent as mentioned above, and for example, as shown in the following figure, a polysilazane insoluble in an organic solvent can also be used as a raw material. In these polysilazanes, since the reaction products with the phosphorus compounds are also insoluble in an organic solvent, there is a limitation in terms of reaction.



$(Si(NH)_2)_n$  M. Billy, Bull. Soc. Chem. Fr., 183 (1962)



$(Si_2N_2H)_n$  M. Billy, Bull. Soc. Chem. Fr., 1550 (1961)



M. Billy, Compt. Rend., 250, 4163 (1960); 251, 1639 (1960)

The polysilazane being used in the present invention has a number average molecular weight of about 100-50,000 and is composed of ring-shaped polysilazane, chain-shaped polysilazane, or these mixture. The raw material polysilazane being preferably used in the present invention has a number average molecular weight of about 250-20,000, more preferably about 500-

10,000. If the molecular weight is too small, the reaction products with the phosphorus compounds also have a low molecular weight, and the property is a viscous liquid, so that not only there is a limitation in terms of application, but the amount being flown during the burning process is large. Also, the ceramic yield is low. If the molecular weight is too large, the reaction products with the phosphorus compounds are insoluble in an solvent or are apt to be gels, which is not preferable.

The phosphorus compound being used in the present invention is represented by any of the above-mentioned general formulas (I) - (V).

The number average molecular weight of the new polysilazane of the present invention is in a range of 200-500,000, preferably 800-200,000.

In manufacturing the polyphosphosilazane of the present invention, a polysilazane with a number average molecular weight of about 100-50,000 and a phosphorus compound represented by the above-mentioned general formulas (I), (II), (III), (IV), or (V).

There is no particular limitation in the polysilazane being used in the present invention, and an obtainable polysilazane can be used. However, in terms of reactivity with the phosphorus compound, in the polysilazane represented by the

general formula (IV),  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  are preferably groups having a small steric hindrance. In other words, as  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$ , a hydrogen atom and an alkyl group of  $C_{1-5}$  are preferable, and a hydrogen atom and an alkyl group of  $C_{1-2}$  are more preferable.

The phosphorus compound being used in the present invention is not particularly limited, however in terms of reactivity,  $R^4$  in the formulas (I)-(V) is preferably hydrogen atom, halogen atom, and alkyl group and alkoxy group of  $C_{1-20}$ , more preferably hydrogen atom, halogen atom, and alkyl group and alkoxy group of  $C_{1-10}$ , and most preferably hydrogen atom, halogen atom, and alkyl group and alkoxy group of  $C_{1-4}$ . Generally,  $R^4$  in the formulas (I)-(V) is preferably selected from hydrogen atom, halogen atom, alkyl group having 1-10 carbon atoms, alkoxy group having 1-10 carbon atoms, and aryl group having 1-10 carbon atoms, more preferably selected from methyl, ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, i-butyl group, t-butyl group, phenyl group, benzyl group, tolyl group, methoxy group, ethoxy group, n-propoxy group, i-propoxy group, n-butoxy group, i-butoxy group, t-butoxy group, and phenoxy group. The mixture ratio of the polysilazane and the phosphorus compound is prescribed so that the P/Si atom ratio is 0.001-100, preferably 0.01-60, and more preferably 0.02-1.5. If the mixture ratio of the phosphorus compound is higher than this range, the

phosphorus compound is simply recovered in an unreacted state without raising the reactivity with the polysilazane, and if the mixture ratio is lower than this range, a distinct high molecular weight formation is not realized.

The reaction can also be carried out without a solvent, however compared with the use of an organic solvent, since the reaction control is difficult and a gel-state substance is sometimes generated, an organic solvent may generally be used.

As the solvent, hydrocarbon solvent such as aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and alicyclic hydrocarbon; hydrocarbon halide; aliphatic ether; and alicyclic ethers can be used. As preferable solvents, there are ethers such as methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, bromoform, ethylene chloride, ethyldene chloride, trichloroethane, ethyl ether, isopropyl ether, ethyl butyl ether, butyl ether, 1,2-dioxyethane, dioxane, dimethyldioxane, tetrahydrofuran, and tetrahydropyran and hydrocarbons such as pentane, hexane, methylpentane, heptane, isoheptane, octane, isoctane, cyclopentane, methylcyclopentane, cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene, xylene, and ethylbenzene.

In order to obtain a high-molecular polyphosphosilazane, it is preferable to carry out the reaction of the polysilazane and the phosphorus compound under a basic condition. In this case,

the basic condition means that a basic compound such as tertiary amines, secondary amines having a group with a steric hindrance, etc., made to coexist. Such a basic condition can be formed by adding a basic compound into a reaction solvent or using a basic solvent or a mixture of the basic solvent and the above-mentioned non-basic solvent as a reaction solvent. The amount of basic compound being added is at least 5 parts by weight, preferably 20 parts by weight or more to the reaction solvent at 100 parts by weight. If the amount of basic compound being added is smaller than that, a distinct high molecular weight formation effect disappears.

As the basic solvent, an optional basic solvent can be used as long as it does not decompose the polysilazane and the phosphorus compound as starting raw materials. As such a basic solvent, for example, trialkylamine such as trimethylamine, dimethylethylamine, diethylmethylamine, and triethylamine, tertiary amines such as pyridine, picoline, dimethylaniline, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, and these derivatives, pyrrole, 3-pyrroline, pyrazole, 2-pyrazolyl, and these mixtures can be mentioned.

The reaction temperature is preferably in a range where the reaction system is maintained at a liquid system. In further advancing the high molecular weight formation of the

polyphosphosilazane, it can also be reacted at the boiling point or higher of the solvent, however in order to prevent the gelation due to the thermal decomposition of the polyphosphosilazane, the reaction temperature is generally 200°C or lower, preferably -78°C to 150°C.

The pressure is preferably normal pressure. There is no particular limitation in the pressurization, however under reduced pressure, components with a low boiling point are distilled off, so that the yield is lowered, which is not preferable. The reaction time is generally about 30-1 day, however in order to further advance the high molecular weight formation of the polyphosphosilazane, the reaction time is preferably extended.

Also, as the reaction atmosphere, in order to prevent the oxidation or hydrolysis of the phosphorus compound and the polysilazane as raw materials or the polyphosphosilazane of the product, a dried inert atmosphere such as dry nitrogen and dry argon is preferable.

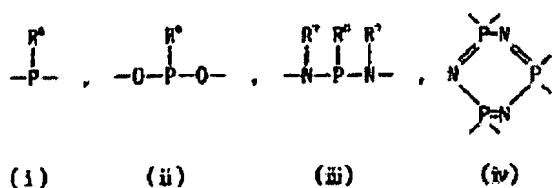
The reaction of the present invention is favorable since an expensive catalyst such as noble metal is not required.

The polyphosphosilazane as the product and the phosphorus compound as the starting raw material can be separated by pressure-reduced distilling-off of the phosphorus compound or

gel permeation chromatography, high-speed liquid chromatography, etc.

The new polyphosphosilazane being obtained by the method of the present invention is a polymer having a structure in which a partial silicon-silicon bond of the polysilazane is condensed with hydrogen atom, halogen atom, or organic group of the phosphorus compound, a new silicon-(oxygen)-phosphorus bond or silicon-nitrogen-phosphorus bond is formed, and/or a partial nitrogen-hydrogen bond of the polysilazane is also condensed with the phosphorus compound.

The new polyphosphosilazane of the present invention, as seen from the above-mentioned fact, has a structure in which it is crosslinked by a crosslinking group containing phosphorus compounds represented by the following general formulas (i) - (iv).



Since the phosphosilazane of the present invention is changed to a high-molecular substance by such a crosslinking group, needless to say, its molecular weight is higher than that

of the raw material polysilazane. In general, the new polyphosphosilazane as an objective of the present invention has a number average molecular weight of 200-500,000, preferably 800-200,000. In the polyphosphosilazane of the present invention, the ratio of the phosphorus atom and the silicon atom in the polyphosphosilazane is in a range of 0.01-5, and it is soluble in an organic solvent.

In the polyphosphosilazane obtained by the present invention, since the crosslinked structure and the molecular weight are increased, compared with the raw material polysilazane, the solidification is improved, and a rapid shaping at normal temperature is possible. Also, owing to its high molecular weight, the evaporation loss during a high-temperature burning can be reduced, so that the ceramic yield is improved. For example, according to the polyphosphosilazane of the present invention, a ceramic yield of 70% or more, furthermore, 80% or more can be obtained.

The polyphosphosilazane of the present invention is simply converted into a ceramic by burning it in an atmosphere gas or under vacuum. As the atmosphere gas, nitrogen is favorable, however argon and ammonia can also be used. Also, a mixed gas of nitrogen, ammonia, argon, hydrogen, etc., can be used.

The burning temperature is generally in a range of 700-1,900°C. If the burning temperature is too low, a long time is required for burning, and even if the burning temperature is too high, it is disadvantageous in terms of energy cost.

The temperature rise rate is generally in a range of 0.1-300°C/min. If the temperature rise rate is too slow, a long time is required for burning, and if the temperature rise rate is too fast, since the thermal decomposition and the contraction are caused at a time, cracks are generated in the ceramic. With the control of the temperature rise rate to 0.5-50°C/min in a temperature range of 600°C or lower where the thermal decomposition of the polyphosphosilazane is mainly caused, a good result can be obtained.

(Effects of the invention)

The polyphosphosilazane of the present invention is soluble in an organic solvent and has excellent adhesion to various kinds of base materials. The polyphosphosilazane of the present invention has excellent spreadability and can easily form a thin film on the base material by a simple coating such as dip coating and spray coating. Then, the thin film of the polyphosphosilazane molded on the base material in this manner can be changed to a transparent ceramic film by a heat treatment. The ceramic film is excellent in the adhesion to the

base material, heat resistance, corrosion resistance, and wear resistance and has a high refractive index. Therefore, the polyphosphosilazane of the present invention is used as an optical material such as antireflective film and a coating material of the optical material and can also be applied as a new material in the field of aerospace industry, automobile industry, construction material, etc.

/11

(Application examples)

Next, the present invention is explained in further detail by application examples.

Referential Example 1

In a four-necked flask with an inner volume of 1 L, gas blow tube, mechanical stirrer, and Dewar condenser were mounted. The inside of the reactor was substituted by a deoxidized dry nitrogen, and 490 mL degassed dry pyridine was put into the four-necked flask and cooled with ices. Then, when 51.6 g dichlorosilane was added, a white solid adduct ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) was generated. The reaction mixture was cooled with ices, and 51.0 g purified ammonia was blown through a sodium hydroxide tube and an activated carbon tube while stirring.

After finishing the reaction, the reaction mixture was centrifuged, washed with a dry pyridine, and filtered in a nitrogen atmosphere, so that 850 mL filtrate was obtained. When

the solvent was distilled off from 5 mL filtrate under reduced pressure, 0.102 g resin solid perhydropolysilazane was obtained.

When the number average molecular weight of the polymer obtained was measured by a GPC, it was 980. Also, when the IR (infrared absorption) spectrum (solvent: dry o-xylene; perhydropolysilazane concentration: 10.2 g/L) of this polymer was reviewed, it was confirmed that an absorption based NH at a wave number ( $\text{cm}^{-1}$ ) of 3,350 (an apparent absorption constant  $\varepsilon = 0.557 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) and 1,175, an absorption based on SiH at 2,170 ( $\varepsilon = 3.14$ ), and an absorption based on SiH and SiNSi at 1,020-820 were shown. Also, when  $^1\text{HNMR}$  (proton nuclear magnetic resonance) spectrum (60 MHz solvent  $\text{CDCl}_2$ /referential substance TMS) of this polymer was reviewed, it was confirmed that a wide absorption was shown. In other words, an absorption of  $\delta$ 4.8 and 4.4 (br, SiH); 1.5 (br, NH) was confirmed.

#### Referential Example 2

A reaction was carried out using the same apparatus as that of Referential Example 1. In other words, 450 mL degassed dry tetrahydrofuran was put into the four-necked flask shown in Referential Example 1 and cooled in a dry ice-methanol bath. Then, 46.2 g dichlorosilane was added. This solution was cooled, and while stirring, 44.2 g methylamine anhydride was blown as a mixed gas with nitrogen into it.

After finishing the reaction, the reaction mixture was centrifuged, washed with a dry tetrahydrofuran, and filtered in a nitrogen atmosphere, so that 820 mL filtrate was obtained. When the solvent was distilled off under reduced pressure, 8.4 g viscous oily N-methylsilazane was obtained. When the number average molecular weight of the polymer obtained was measured by the GPC, it was 1,100.

#### Referential Example 3

In a four-necked flask with an inner volume of 1 L, gas blow tube, mechanical stirrer, and Dewar condenser were mounted. The inside of the reactor was substituted by a deoxidized dry nitrogen, and 300 mL dry dichloromethane and 24.3 g (0.211 mol) dichlorosilane were put into the four-necked flask and cooled with ices. While stirring, 18.1 g (1.06 mol) purified ammonia was blown through a sodium hydroxide tube and an activated carbon tube.

After finishing the reaction, the reaction mix the reaction mixture was centrifuged, washed with a dry dichloromethane, and filtered in a nitrogen atmosphere. When the solvent was distilled off from the filtrate under reduced pressure, 8.81 g colorless transparent methyl(hydro)silazane was obtained. When the number average molecular weight of this product was measured by the GPC, it was 380.

#### Referential Example 4

120 mL pyridine solution (perhydropolysilazane concentration: 5.25 wt%) of the perhydropolysilazane obtained in Referential Example 1 was put into a pressure-resistant reactor with an inner volume of 300 mL, and 13.0 (0.0636 mol) aluminum triisopropoxide was added to it and reacted while stirring at 120°C for 3 h in a closed system. After finishing the reaction, the reaction mixture was filtered, so that a polyaluminosilazane as a filtrate was obtained.

#### Application Example 1

In a four-necked flask with an inner volume of 1 L, gas blow tube, mechanical stirrer, and Dewar condenser were mounted. The inside of the reactor was substituted by a deoxidized dry nitrogen, and 410 mL (3.50 mol) trimethyl phosphite was put into the four-necked flask. 300 mL pyridine solution (perhydropolysilazane concentration: 5.0 wt%) of the perhydropolysilazane obtained in Referential Example 1 was added to it and reacted while stirring at 80°C for 3 h in a nitrogen gas flow. After finishing the reaction, the solvent was substituted by o-xylene, and the reaction mixture was centrifuged and filtered, so that a filtrate was obtained. When the solvent of the filtrate was distilled off at a pressure of 10 mmHg and a temperature of 40°C under reduced pressure, a

powder with a tea color having no solvent re-solubility was obtained.

When the number average molecular weight of the reaction product was measured by the GPC, it was 1,515. When its IR spectrum was analyzed, it was confirmed that an absorption based on NH at a wave number of  $3,400\text{ cm}^{-1}$  and  $1,200\text{ cm}^{-1}$ , an absorption based on SiH at  $2,200\text{ cm}^{-1}$ , an absorption based on SiH and NSiN at  $1,020\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ , an absorption based on CH at  $2,950\text{ cm}^{-1}$ ,  $2,850\text{ cm}^{-1}$ , and  $1,460\text{ cm}^{-1}$ , and an absorption based on SiO at  $1,080\text{ cm}^{-1}$  were observed.

The above-mentioned reaction product was heated at a temperature rise rate of  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  up to  $1,000^{\circ}\text{C}$  in ammonia and thermally decomposed, so that a solid with a tea gray color was obtained at a yield of 77.1 wt%. The element analysis values of this solid were 44.2% Si, 21.1% N, 28.5% O, and 3.43% P by weight.

#### Application Example 2

An o-xylene solution (polyphosphosilazane concentration: 5.0 wt%) of the polyphosphosilazane obtained in Application Example 1 was coated on a silicon substrate in a nitrogen atmosphere by a spin coater. The coated thin film was heated at a temperature rise rate of  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  up to  $800^{\circ}\text{C}$  in nitrogen, so that a transparent Si-N-P system ceramic thin film was obtained.

When the film thickness and the refractive index of the ceramic thin film were measured by an ellipsometer, the film thickness was 958 Å, and the refractive index was 1.9.

#### Application Example 3

In a four-necked flask with an inner volume of 100 mL, gas blow tube, mechanical stirrer, and Dewar condenser were mounted. The inside of the reactor was substituted by a deoxidized dry nitrogen, and 10 mL o-xylene solution (perhydropolysilazane concentration: 5.0 wt%) of the perhydropolysilazane obtained in Referential Example 1 was put into the four-necked flask. 2 mL (0.01 mol) hexamethyl phosphorus triamide was further added to it and reacted while stirring at 80°C for 3 h in a nitrogen gas flow. After cooling it at room temperature, when the solvent of the reaction product was distilled off at a pressure of 10 mmHg and a temperature of 40°C under reduced pressure, a powder with a tea color was obtained.

When the number average molecular weight of the reaction product was measured by the GPC, it was 2,304. When its IR spectrum was analyzed, it was confirmed that an absorption based on NH at a wave number of 3,400  $\text{cm}^{-1}$  and 1,200  $\text{cm}^{-1}$ , an absorption based on SiH at 2,200  $\text{cm}^{-1}$ , an absorption based on SiH and NSiN at 1,020-850  $\text{cm}^{-1}$ , an absorption based on CH at 2,900  $\text{cm}^{-1}$ , 2,800  $\text{cm}^{-1}$ , 1,480  $\text{cm}^{-1}$ , and 1,460  $\text{cm}^{-1}$ , and an absorption based on CN at

1,080  $\text{cm}^{-1}$  were observed. Furthermore, when its  $^1\text{H}$ NMR spectrum ( $\text{CDCl}_2$ , based on TMS inside) was analyzed, an absorption of  $\delta$ 4.7 ppm (br,  $\text{SiH}_2$ ),  $\delta$ 4.3 ppm (br,  $\text{SiH}_2$ ),  $\delta$ 2.7 ppm,  $\delta$ 2.5 ppm ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), and 1.3 ppm (br, NH) was observed.

The reaction product was heated at a temperature rise rate of  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  up to  $1,000^\circ\text{C}$  in ammonia and thermally decomposed, so that a solid with a black color was obtained at a yield of 92.6 wt%. The element analysis values of the ceramic obtained were 58% Si, 24.4% N, 4.3% C, 9.22% O, and 4% P by weight.

Also, when an o-xylene solution (polyphosphosilazane concentration: 5.0 wt%) of this reaction product was coated on a silicon substrate by a spin coater similarly to Application Example 2 and heated at a temperature rise rate of  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  up to  $800^\circ\text{C}$ , the film thickness of the ceramic thin film obtained was 940  $\text{\AA}$ , and its refractive index was 1.8.

#### Application Example 4

In a four-necked flask with an inner volume of 200 mL, gas blow tube, mechanical stirrer, and Dewar condenser were mounted. The inside of the reactor was substituted by a deoxidized dry nitrogen, and 30 mL pyridine solution (perhydropolysilazane concentration: 5.0 wt%) of the perhydropolysilazane obtained in Referential Example 1 was put into the four-necked flask. 21.7 mL pyridine solution (perhydropolysilazane concentration: 3.70

wt%) of the perhydropolysilazane was added to it and reacted while stirring at room temperature for 25 h in a nitrogen gas flow. After finishing the reaction, the solvent was substituted by o-xylene and filtered, so that a filtrate was obtained.

When the number average molecular weight of the polyphosphosilazane in the filtrate was measured by the GPC, it was 1,299. When the IR spectrum of its phosphosilazane was analyzed, it was confirmed that an absorption based on NH at a wave number of  $3,400\text{ cm}^{-1}$  and  $1,200\text{ cm}^{-1}$ , an absorption based on SiH at  $2,200\text{ cm}^{-1}$ , an absorption based on SiH and NSiN at  $1,020\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ , and an absorption based on PN at  $1,220\text{ cm}^{-1}$  were observed.

/13

#### Application Example 5

An o-xylene solution (polyphosphosilazane concentration: 5.0 wt%) of the polyphosphosilazane obtained in Application Example 4 was coated on a glass substrate by a dip coating. The coated thin film was heated at a temperature rise rate of  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  up to  $200^{\circ}\text{C}$  in nitrogen, so that a transparent Si-N-P film was obtained.

The film thickness and the refractive index of the ceramic thin film were  $5,600\text{ \AA}$  and 1.6, respectively.

#### Application Example 6

A four-necked flask with an inner volume of 100 mL was constituted similarly to Application Example 1, and the inside of the reactor was substituted by a dry nitrogen. 30 mL  $\gamma$ -picoline solution (N-methyl polysilazane) concentration: 10.0 wt% of the N-methyl polysilazane obtained in Referential Example 2 was put into the four-necked flask. Furthermore, 1.2 mL (0.01 mol) trimethyl phosphite was added to it and reacted while stirring at 80°C for 3 h in a nitrogen gas flow. The precipitate with a tea brown color generated was centrifuged, and the supernatant fluid was filtered. When the solvent of the filtrate was distilled off under reduced pressure similarly to Application Example 1, a rubber-shaped solid with a light tea brown color was obtained.

Also, when the  $\gamma$ -picoline solution (polyphosphosilazane) concentration: 5.0 wt% of the reaction product was coated on a silicon substrate by a spin coater similarly to Application Example 2 and heated at a temperature rise rate of 3°C/min up to 800°C, the film thickness of the ceramic thin film obtained was 876 Å, and its refractive index was 1.8.

#### Application Example 7

100 mL o-xylene solution (methylhydropolysilazane) concentration: 6.0 wt% of the methylhydropolysilazane obtained in Referential Example 3 was put into a pressure-resistant

reactor with an inner volume of 300 mL, and 4.2 g (0.02 mol) phosphorus pentachloride was added to it and reacted while stirring at 120°C for 3 h in a closed system. The white precipitate obtained was filtered, and when the solvent of the filtrate was distilled off under reduced pressure similarly to Application Example, 4.8 g colorless transparent rubber-shaped solid was obtained.

#### Application Example 8

An o-xylene solution (polyphosphosilazane concentration: 10 wt%) of the polyphosphosilazane obtained in Application Example 7 was coated on a silicon substrate in a nitrogen atmosphere by a brush coating. The coated thin film was heated at a temperature rise rate of 3°C/min up to 800°C in nitrogen, so that a transparent Si-N-P film was obtained. The film thickness and the refractive index of the ceramic thin film were 9,500 Å and 1.8.

#### Application Example 9

A four-necked flask with an inner volume of 100 mL was constituted similarly to Application Example 1, and the inside of the reactor was substituted by a dry nitrogen. 40 mL o-xylene solution (polyaluminosilazane concentration: 5.0 wt%) of the polyaluminosilazane obtained in Referential Example 4 was put into the four-necked flask. Furthermore, 4.0 mL (0.02 mol)

hexamethyl phosphorus triamide was added to it and reacted while stirring at 80°C for 3 h in a nitrogen gas flow. The reaction product was filtered, and when the solvent of the filtrate obtained was distilled off under reduced pressure similarly to Application Example 1, 1.5 g yellow solid was obtained.

Also, when the o-xylene solution (polyphosphoaluminosilazane concentration: 5.0 wt%) of the reaction product was coated on a silicon substrate by a spin coater similarly to Application Example 2 and heated at a temperature rise rate of 3°C/min up to 800°C, the film thickness of the ceramic thin film obtained was 960 Å, and its refractive index was 1.8.

#### Comparative Example 1

An o-xylene solution (perhydropolysilazane concentration: 5.0 wt%) of the perhydropolysilazane obtained in Referential Example 1 was coated on a silicon substrate in a nitrogen atmosphere by a spin coater. The coated film was heated at a temperature rise rate of 3°C/min up to 800°C in nitrogen, so that a transparent silicon nitride thin film was obtained. When the film thickness and the refractive index of this ceramic thin film were measured by an ellipsometer, the film thickness was 910 Å, and the refractive index was 1.6.

### Comparative Example 2

An o-xylene solution (perhydropolysilazane concentration: 10.0 wt%) of the perhydropolysilazane obtained in Referential Example 1 was coated on a glass substrate by a dip coating. The coated thin film was heated at a temperature rise rate of 3°C/min up to 200°C in nitrogen, so that a transparent silicon nitride thin film was obtained. The film thickness and the refractive index of this ceramic thin film were 6,100 Å and 1.3, respectively.

### Comparative Example 3

An o-xylene solution (methylhydropolysilazane concentration: 6.0 wt%) of the methylhydropolysilazane obtained in Referential Example 3 was coated on a silicon substrate in a nitrogen atmosphere by a brush coating. The coated thin film was heated at a temperature rise rate of 3°C/min up to 800°C in nitrogen, so that a transparent silicon nitride thin film was obtained. The film thickness and the refractive index of this ceramic thin film were 9,130 Å and 1.6, respectively.



492  
102(b)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-164923

⑬ Int. Cl. 5

C 08 G 77/60  
C 04 B 35/56  
35/58

識別記号

NUM  
101 M  
102 N

庁内整理番号

6939-4 J  
8821-4 G  
8821-4 G

⑭ 公開 平成4年(1992)6月10日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全14頁)

⑮ 発明の名称

ポリホスホシラザンとその製造方法及びリン原子含有セラミックス

⑯ 特 願 平2-292458

⑰ 出 願 平2(1990)10月30日

⑱ 発明者 高津 利佳 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内  
⑲ 発明者 田代 裕治 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内  
⑳ 発明者 舟山 徹 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内  
㉑ 発明者 加藤 智浩 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内  
㉒ 出願人 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
㉓ 復代理人 弁理士 池浦 敏明 外1名

最終頁に続く

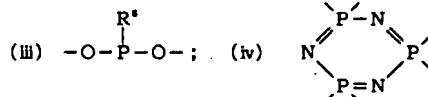
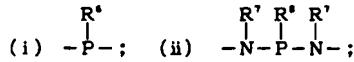
### 明細書

#### 1. 発明の名称

ポリホスホシラザンとその製造方法及びリン原子含有セラミックス

#### 2. 特許請求の範囲

(1) ポリシラザンにおいて、下記一般式(i)~(iv)で表わされる架橋結合の少なくとも一種を含有し、リン/ケイ素原子比が0.01~5の範囲内にありかつ数平均分子量が約200~500,000のポリホスホシラザン。



(式中、 $R^{\bullet}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20個を有するアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、水酸基又はアミノ基であり、 $n$ は2以上の整数である)

$R^{\bullet}$ は $R^{\bullet}$ のうち窒素原子を有する基の窒素原子に結合している残基である)

(2) 分子中に少なくともSiH結合又はSiNH結合を有する数平均分子量が約100~50,000のポリシラザンと、下記一般式(I)~(V)で表わされるリン化合物を反応させて、リン/ケイ素原子比が0.01~5の範囲内にあり、かつ数平均分子量が200~500,000であるポリホスホシラザンを得ることを特徴とするポリホスホシラザンの製造方法。

(I)  $P(R^{\bullet})$ ,

(II)  $((R^{\bullet})_n P N)_n$

(III)  $P(R^{\bullet})_n$ ,

(IV)  $P_2O_5$ ,

(V)  $O P(R^{\bullet})_n$ ,

(これらの式中、 $R^{\bullet}$ は同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20個を有するアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、水酸基又はアミノ基であり、 $n$ は2以上の整数である)

(3) 該ポリシラザンが、主として一般式(VI):



(式中、 $R^1, R^2, R^3$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又はこれらの基以外でケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表わすが、 $R^1, R^2, R^3$ の少なくとも1個は水素原子である)

で表わされる単位からなる主骨格を有する数平均分子量が約100-50,000のポリシラザンである請求項2の方法。

(4) 少なくともケイ素、窒素及びリンを含有し、リン/ケイ素原子比が0.01-5の範囲にあるセラミックスであって、該セラミックスは式 $Si-O-P$ 、 $Si-P$ 又は $P-N$ で表わされる結合を有することを特徴とするリン含有セラミックス。

(5) 該セラミックスが少なくとも1.6以上の屈折率を有する透明薄膜である請求項3のリン含有セ

ラミックス。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は新規ポリホスホシラザンとその製造方法及びリン含有セラミックスに関するものである。

#### (従来技術及びその問題点)

ポリシラザンについては、ペルヒドロシラザン、ポリオルガノ(ヒドロ)シラザン、ポリメタロシラザン(金属として、例えば、Ti、Al、Zr、B等を含む)等が報告されているが、ポリホスホシラザンについての報告はない。

本発明者らは、ポリシラザンとリン化合物とを反応させることにより、ポリホスホシラザンを得ることを見出すとともに、このポリホスホシラザンは、各種基材との接着性にすぐれ、ディップコーティングやスプレーコーティング等の簡単なコーティング法により容易に薄膜を作製することができ、そして、この薄膜を熱処理すると、従来のポリシラザンから得られるセラミック薄膜に比較して、高屈折率の透明セラミックス薄膜が得られ

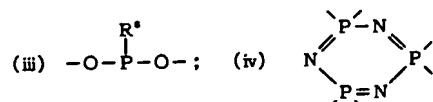
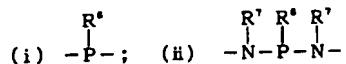
ることを見出した。

#### (発明の課題)

そこで、本発明は、各種基材に対する接着性にすぐれるとともに、熱処理により高屈折率の透明性セラミックス薄膜を与える新規ポリシラザンとその製造方法及びリン含有セラミックスを提供することをその課題とする。

#### (発明を解決するための手段)

本発明によれば、ポリシラザンにおいて、下記一般式(i)-(iv)で表わされる架橋結合の少なくとも一種を有し、リン/ケイ素原子比が0.01-5の範囲内でかつ数平均分子量が約200-500,000のポリホスホシラザンが提供される。



(式中、 $R^*$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原

子数1-20個を有するアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、水酸基又はアミノ基であり、 $R^*$ は $R^*$ のうち窒素原子を有する基の窒素原子に結合している残基である)

また、本発明によれば、分子中に少なくとも $Si$ 結合又は $Si-NH$ 結合を有する数平均分子量が約100-50,000のポリシラザンと、下記一般式(I)-(V)で表わされるリン化合物を反応させて、リン/ケイ素原子比が0.01-5の範囲内にあり、かつ数平均分子量が200-500,000であるポリホスホシラザンを得ることを特徴とするポリホスホシラザンの製造方法が提供される。

- (I)  $P(R^*)$ ,
- (II)  $((R^*)_2PN)_n$
- (III)  $P(R^*)_2$ ,
- (IV)  $P_2O$ ,
- (V)  $O-P(R^*)_2$ ,

(これらの式中、 $R^*$ は同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1-

20個を有するアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、水酸基又はアミノ基であり、 $n$ は2以上の整数である)

さらに、本発明によれば、少なくともケイ素、窒素及びリンを含有し、リン/ケイ素原子比が0.01~5の範囲にあるセラミックスであって、該セラミックスは式Si-O-P、Si-P又はP-Nで表わされる結合を有することを特徴とするリン含有セラミックスが提供される。

本発明で原料として用いるポリシラザンは、分子中に少なくともSiH結合又はSiNH結合を有する数平均分子量が約100~50,000の範囲にあるものである。このようなポリシラザンには、ペルヒドロポリシラザン、ポリオルガノ(ヒドロ)ポリシラザン、ポリメタロシラザンが含まれる。

ポリシラザンに反応させるリン化合物としては、前記一般式(I)~(V)で表わされるものが用いられる。その具体例としては、アルキルホスフィンやアリールホスフィン(例えば、トリメチルホス

フィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等);亜リン酸エステル(例えば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト等);リン酸エステル(例えば、トリメチルホスフェイト、トリエチルホスフェイト、トリプロピルホスフェイト、トリブチルホスフェイト等);アミドホスフィン(例えばヘキサメチルホスホラストリアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等);ホスファゼン(例えば、ホスホニトリッククロライドトリマー)、ハロゲン化ホスフィン(例えば、三塩化リン、五塩化リン等);リン酸等が挙げられる。

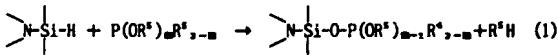
すなわち、本発明のポリホスホシラザンにおいては、その原料として用いるポリシラザンに第1の特徴を有する。

このようなポリシラザンとリン化合物との反応及びその反応によって得られる化合物の構造は、リン化合物の種類に依存する。

例えば、リン化合物として一般式(I)で表わされるP(R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>を用いる場合、得られるポリホスホシラザンは、ポリシラザンの主骨格中の少なくとも一部のケイ素原子に結合した水素原子及び/又は窒素原子に結合した水素原子とP(R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>とが反応して、そのケイ素原子及び/又は窒素原子がP(R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>と結合した側鎖基あるいは、環状、架橋構造を有することを特徴とする化合物である。

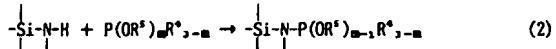
次に、ポリシラザンとリン化合物との反応について詳述する。

ポリシラザンのSi-H結合と、P(R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>のうち、アルコキシ基を有する物質との反応では、リン化合物P(OR<sup>5</sup>)<sub>m</sub>R<sup>6</sup><sub>3-m</sub>(R<sup>5</sup>はアルキル基、m=1,2,3)のアルコキシ(OR<sup>5</sup>)がSi-H結合の水素原子を引き抜いてR<sup>6</sup>Hを生じて脱離することにより、Si-O-P結合が形成される。

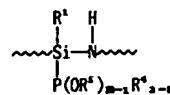


一方、ポリシラザンのN-H結合と、P(OR<sup>5</sup>)<sub>m</sub>R<sup>6</sup><sub>3-m</sub>との反応では、P(OR<sup>5</sup>)<sub>m</sub>R<sup>6</sup><sub>3-m</sub>により、N-H結合

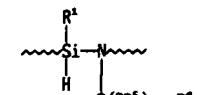
の水素原子が引き抜かれ、下記のようにN-P結合が形成される。



P(OR<sup>5</sup>)<sub>m</sub>R<sup>6</sup><sub>3-m</sub>は最大3官能性であることができるので、出発P(OR<sup>5</sup>)<sub>m</sub>R<sup>6</sup><sub>3-m</sub>の種類あるいは反応条件に応じて、生成するポリホスホシラザンはリンに関して1~3官能性の重合体であることができる。1官能性重合体はポリシラザンの主鎖のSi及び/又はNにペンドント基が導入された下記構造を有する。



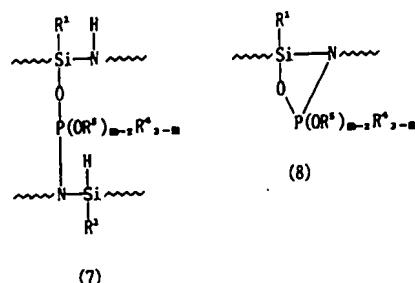
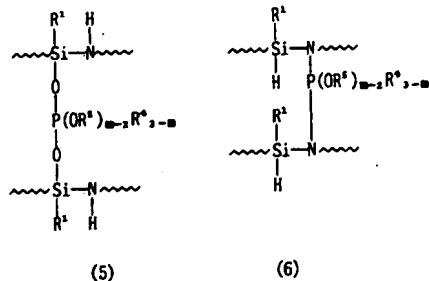
(3)



(4)

2~3官能性重合体ではポリシラザン骨格にP原子を介して環状、架橋構造が形成される。環状構造はP(OR<sup>5</sup>)<sub>m-1</sub>R<sup>6</sup><sub>3-m</sub>1分子内の2個の官能基が、ポリシラザンの隣り合うケイ素原子及び窒素原子と結

合した構造が含まれる。架橋構造は  $P(OR^s)_{n-1}R^s$  、  
 $-n$  の 2 個以上の官能基が、2 分子以上のポリシラザンと縮合した場合に生じる。

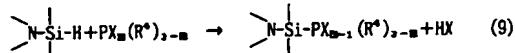


また、3官能性重合体の中には上記の環状構造と架橋構造を同時に有するものもある。通常、ボ

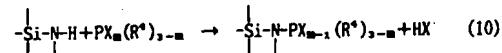
リシラサンP( $OR^1$ )<sub>n</sub> $R^2$ との反応により、式(3)～(8)で示した重合体が得られる。

以上の様にポリシラザンからポリホスホシラザンへの構造上の変化は、ポリシラザンの骨格を基本に新たにペンダント基、あるいは環状、架橋構造が形成されることである。

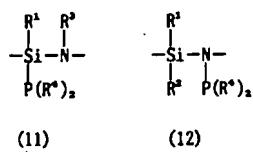
ポリシラザンのSi-H結合と、P(R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>のうち、ハロゲン原子を有する物質との反応では、リン化合物PX<sub>n</sub>(R<sup>4</sup>)<sub>3-n</sub>(Xはハロゲン原子、n=1, 2, 3)のハロゲン原子が、Si-H結合の水素原子を引き抜いてHXを生じて脱離することにより、Si-P結合が形成される。



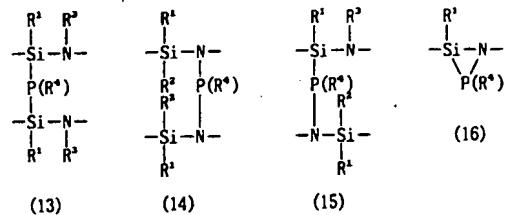
一方、ポリシラザンのN-H結合と、ハロゲン原  
子を有するリン化合物との反応では、N-H結合の  
水素原子が引き抜かれ、下記のようにN-P結合が  
形成される。



リン化合物  $PX_n(R^*)_{3-n}$  はハロゲン原子の数により、最大3官能性であることができる。生成するポリホスホシラザンはリンに関して1-3官能性の重合体であることができる。1官能性重合体はポリシラザンの主鎖のS1及び/又はNにペンダント基が導入された下記構造を有する。

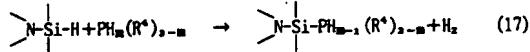


2-3官能性重合体ではポリシラザン骨格にP原子を介して環状、架橋構造が形成される。環状構造はリン化合物1分子内の2個の官能基が、ポリシラザンの隣り合うケイ素原子及び窒素原子と縮合した構造が含まれる。架橋構造はリン化合物の2個以上の官能基が、2分子以上のポリシラザンと縮合した場合に生じる。

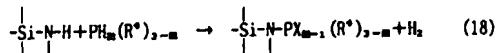


また、3官能性重合体の中には上記の環状構造と架橋構造を同時に有するものもある。

ポリシラザンのSi-H結合とリン化合物P(R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>のうち水素原子を有する物質との反応では、リン化合物PH<sub>m</sub>(R<sup>4</sup>)<sub>4-m</sub>の水素原子が、Si-H結合の水素原子を引き抜いてH<sub>2</sub>を生じて脱離することにより、Si-P結合が形成される。

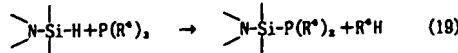


一方、ポリシラザンのN-H結合と水素原素を有するリン化合物との反応では、N-H結合の水素原子が引き抜かれ、下記のようにN-P結合が形成される。

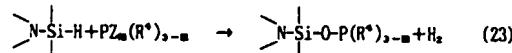
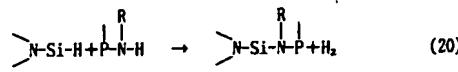


リン化合物  $\text{PH}_m(\text{R}^*)_{2-m}$  は水素原子の数により、最大3官能性であることができる。このため、リン化合物  $\text{PX}_{m-1}(\text{R}^*)_{2-m}$  について説明したと同様の構造を有するポリホスホシラザンを生成することができる。

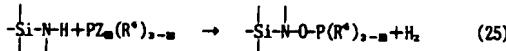
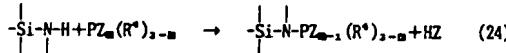
ポリシラザンの Si-H 結合とリン化合物  $\text{P}(\text{R}^*)_3$  のうち、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基を有する物質との反応では、リン化合物  $\text{P}(\text{R}^*)_3$  の有機基が、Si-H 結合の水素原子を引き抜いて  $\text{R}^* \text{H}$  を生じて脱離することにより、Si-P 結合が形成される。



但し、アルキルアミノ基の内、窒素原子に結合する基の一方が水素原子の場合は、脱水素反応が起き、下記の反応により Si-N-P 結合が形成される。



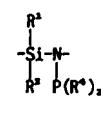
一方、ポリシラザンの N-H 結合と、アミノ基や水酸基を有するリン化合物との反応では、N-H 結合の水素原子が引き抜かれ、下記のように N-P 結合あるいは N-O-P 結合が形成される。



リン化合物  $\text{PZ}_m(\text{R}^*)_{2-m}$  はアミノ基、水酸基の数により、最大3官能性であることができる。生成するポリホスホシラザンはリンに関して1-3官能性の重合体であることができる。1官能性重合体はポリシラザンの主鎖の Si 及び/又は N にペンドント基が導入された下記構造を有する。

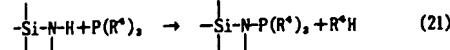


(26)



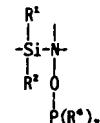
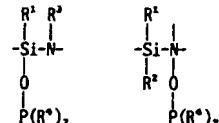
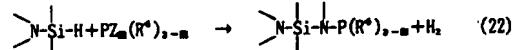
(27)

一方、ポリシラザンの N-H 結合と、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアルキルアミノ基を有するリン化合物との反応では、N-H 結合の水素原子が引き抜かれ、下記のように N-P 結合が形成される。

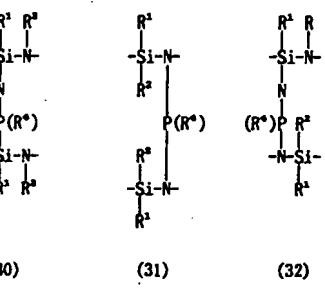
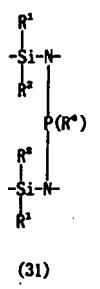
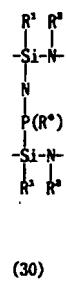


リン化合物  $\text{P}(\text{R}^*)_3$  は最大3官能性であることができる。出発リン化合物の種類あるいは反応条件に応じて、生成するポリホスホシラザンは前記のリン化合物  $\text{PX}_{m-1}(\text{R}^*)_{2-m}$  や  $\text{PH}_m(\text{R}^*)_{2-m}$  を用いた場合と同様の構造を有する。

ポリシラザンの Si-H 結合とリン化合物  $\text{P}(\text{R}^*)_3$  のうち、アミノ基、水酸基を有する物質との反応では、リン化合物  $\text{PZ}_m(\text{R}^*)_{2-m}$  (Z はアミノ基又は水酸基) の Z 中の水素原子が、Si-H 結合の水素原子を引き抜いて  $\text{H}_2$  を生じて脱離することにより、Si-N-P 結合あるいは Si-O-P 結合が形成される。

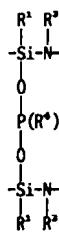


2-3官能性重合体ではポリシラザン骨格に P 原子を介して環状、架橋構造が形成される。環状構造はリン化合物1分子内の2個の官能基が、ポリシラザンの隣り合うケイ素原子及び窒素原子と総合した構造が含まれる。架橋構造はリン化合物の2個以上の官能基が、2分子以上のポリシラザンと総合した場合に生じる。

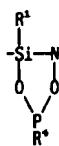




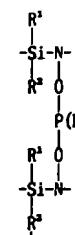
(33)



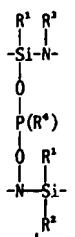
(34)



(37)



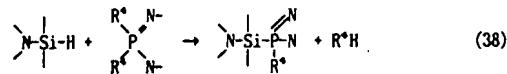
(35)



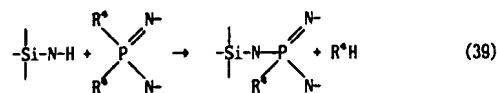
(36)

次に、ポリシラザンとホスファゼン( $(R^*PN)_n$ )のうち $n=3$ の物質との反応について以下に示す。

ポリシラザンのSi-H結合と $(R^*PN)_3$ の反応では $(R^*PN)_3$ の $R^*$ 基が-SiH結合の水素原子を引き抜いて、 $R^*H$ を生じて脱離することによりSi-P結合が形成される。



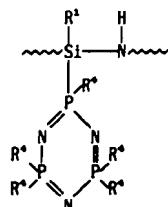
一方、ポリシラザンのNH結合と $(R^*PN)_3$ の反応では $(R^*PN)_3$ の $R^*$ によりNH結合の水素原子が引き抜かれ、N-P結合が新たに形成される。



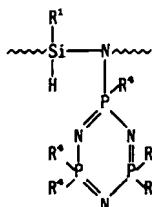
$(R^*PN)_3$ は最大6官能性であることができるので、出発する $(R^*PN)_3$ の種類あるいは反応条件に応じて生成するポリホスホシラザンはホスファゼン分子に関して1-3官能性の重合体であることができる。1官能性重合体は、ポリシラザンの主鎖

また、3官能性重合体の中には上記の環状構造と架橋構造を同時に有するものもある。

のSi及び/又はNにペンドント基が導入された下記構造を有する。



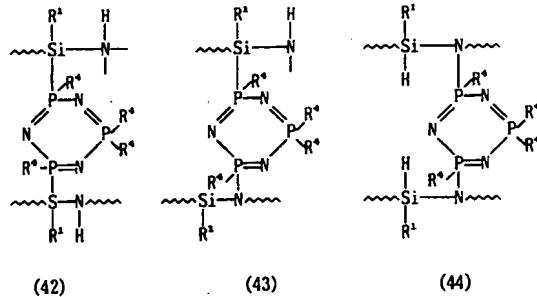
(40)



(41)

2-6官能性重合体では、ポリシラザン骨格にホスファゼン分子を介して環状、架橋構造が形成される。

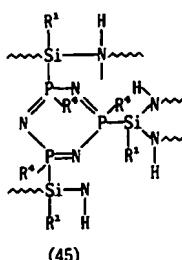
環状構造は、ホスファゼン1分子内の2個以上の官能基が同一のポリシラザン分子のケイ素原子及び/又は窒素原子と結合した構造が含まれる。架橋構造はホスファゼンの2個以上の官能基が2分子以上のポリシラザンと結合した場合に生じる。



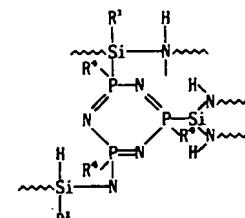
(42)

(43)

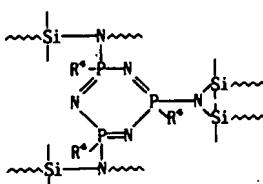
(44)



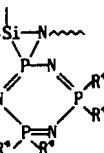
(45)



(46)



(47)



(48)

また、3官能性以上の重合体の中には、上記の環状構造と架橋構造を同時に有するものである。

本発明で用いるポリシラザンは、分子内に少なくともSi-H結合、あるいはSi-N-H結合を有するポリシラザンであるが、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。

本発明で用いるポリシラザンには、鎖状、環状、あるいは架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

本発明で好ましく用いられるポリシラザンとしては、下記一般式(VI)で表わされる単位から主骨格を有する数平均分子量が約100~50,000のポリシラザンが挙げられる。

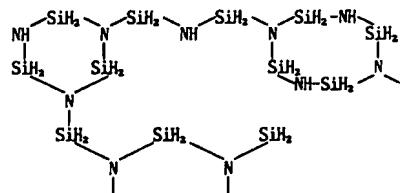


(式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は水素原子、アルキル基、ア

1983.に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、



の化学式で表わすことができる。ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を示すと下記の如くである。



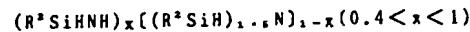
一般式(VI)でR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>に水素原子、R<sup>2</sup>にメチル基を有するポリシラザンの製造法は、D.SeyferthらPolym.Prepr.,Am.Chem.Soc.,Div.Polym.Chem.,25,10(1984)に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰り返し単位が-(SiH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。

ルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又はこれらの基以外でケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表わす。但し、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>の少なくとも1個は水素原子である。)

一般的には、前記一般式(VI)のR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は水素、炭素原子数1~5個のアルキル基、炭素原子数2~6個のアルケニル基、炭素原子数5~7個のシクロアルキル基、アリール基、炭素原子数1~4個のアルキルシリル基、炭素原子数1~5個のアルキルアミノ基、炭素原子数1~5個のアルコキシ基からなる群から選ばれるものが立体障害が小さいので好ましく、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、メトキシ基及びエトキシ基から選ばれる。

一般式(VI)でR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造法は例えば特開昭60-145903号公報、D.SeyferthらCommunication of Am.Cer.Soc.,C-13,January

一般式(VI)でR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>に水素原子、R<sup>2</sup>に有機基を有するポルオルガノ(ヒドロ)シラザンの製造法は、D.SeyferthらPolym.Prepr.,Am.Chem.Soc.,Div.Polym.Chem.,25,10(1984)、特開昭61-89230号公報に報告されている。これらの方法により得られるポリシラザンは、-(R<sup>2</sup>SiHNH)<sub>x</sub>を繰り返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するものや、



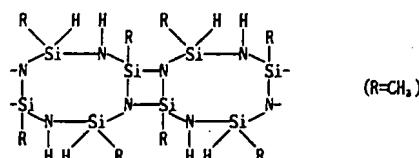
の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものである。

一般式(VI)でR<sup>1</sup>に水素原子、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>に有機基を有するポリシラザン、またR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>に有機基、R<sup>2</sup>に水素原子を有するものは-(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>SiNR<sup>3</sup>)<sub>x</sub>を繰り返し単位として、主に重合度が3~5の環状構造を有している。

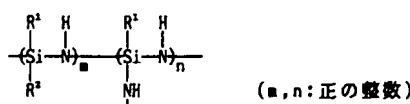
次に本発明で用いるポリシラザンの内、一般式(VI)以外のものの代表例をあげる。

ポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの中には、D.SeyferthらCommunication of Am.Cer.Soc.,C-132,J

uly 1984. が報告している様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を示すと下記の如くである。

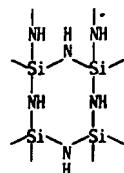


また、特開昭49-69717号公報に報告されている様な R<sup>1</sup>SiX<sub>3</sub> (X:ハロゲン) のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン (R<sup>1</sup>Si(NH)<sub>n</sub>) 、あるいは R<sup>1</sup>SiX<sub>3</sub> 及び R<sup>2</sup>SiX<sub>3</sub> の共アンモニア分解によって得られる下記の構造を有するポリシラザンも本発明の出発原料として用いることができる。

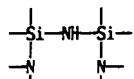


本発明で用いるポリシラザンにおいて、一般式 (VI) で表わされる単位からなる主鎖骨格を有する

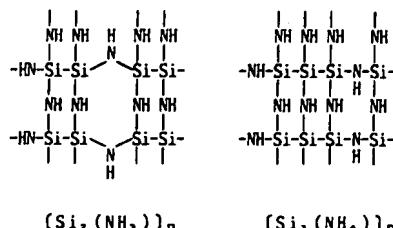
場合、その一般式 (I) で表わされる単位は、上記にも明らかな如く環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このように環状化されない場合には、主鎖骨格の末端は R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> と同様の基又は水素であることができる。ポリシラザンには、以上の如く有機溶媒に可溶なものほか、例えば下図に示すものの様に有機溶媒に不溶なものも原料として利用できるが、これらはリン化合物との反応生成物も有機溶媒に不溶であるため、応用面での制限を受けることになる。



[Si(NH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>M. Billy, Bull. Soc. Chem. Fr., 183 (1962)



[Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H]<sub>n</sub>M. Billy, Bull. Soc. Chem. Fr., 1550 (1961)



M. Billy, Compt. Rend., 250, 4163 (1960); 251, 1639 (1960)

本発明で用いるポリシラザンは、約100~50,000の数平均分子量を有するもので、環状ポリシラザン、鎖状ポリシラザンあるいはそれらの混合物から構成される。本発明において好ましく用いられる原料ポリシラザンは、数平均分子量約250~20,000、より好ましくは約500~10,000である。分子量が小さすぎると、リン化合物との反応生成物も低分子量となり、性状が粘性液体のため、応用面で制限をうけるばかりでなく、焼成工程中の飛散量が大きく、セラミックス収率が低いので好ましくない。分子量が大きすぎると、リン化合物との反応生成物が溶媒不溶又はゲルになるやすいため、

好ましくない。

本発明で用いるリン化合物は、前記した一般式 (I)~(V) のいずれかで表わされるものである。

本発明の新規ポリホスホシラザンの数平均分子量は200~50万、好ましくは800~20万の範囲内である。

本発明のポリホスホシラザンを製造するには、数平均分子量が約100~5万のポリシラザンと、前記一般式 (I), (II), (III), (IV) 又は (V) で表わされるリン化合物を反応させる。

本発明に用いるポリシラザンは特に制約はなく、入手可能なものを用いることができるが、リン化合物との反応性の点で、一般式 (VI) で表わされるポリシラザンにおいて、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> が立体障害の小さい基であるものが好ましい。即ち、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> としては水素原子及び C<sub>1~4</sub> のアルキル基が好ましく、水素原子及び C<sub>1~4</sub> のアルキル基がさらに好ましい。

本発明で用いるリン化合物は、特に制約はないが、反応性の点で、式 (I)~(V) における R<sup>4</sup> は水

素原子及びハロゲン原子及びC<sub>1-10</sub>のアルキル基及びアルコキシ基が好ましく、水素原子及びハロゲン原子及びC<sub>1-10</sub>のアルキル基及びアルコキシ基がさらに好ましく、水素原子及びハロゲン原子及びC<sub>1-10</sub>のアルキル基及びアルコキシ基が最も好ましい。一般的には、式(I)~(V)のR<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10個のアルキル基、炭素原子数1~10個のアルコキシ基、炭素原子数1~10個のアリール基から選ばれることができ、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、及びフェノキシ基から選ばれることができ、好ましくは0.001から100になるように、好ましくは0.01から60になるように、さらに好ましくは0.02から1.5になる様に規定する。リン化合物の混合割合をこれより増やすとポリシラザンとの反応性

を高めることなく、単にリン化合物が未反応のまま回収され、また少ないと顕著な高分子量化が起らなくなる。

反応は、無溶媒で行なうこともできるが、有機溶媒を使用する時に比べて反応制御が難しく、ゲル状物質が生成する場合があるので、一般に有機溶媒を用いた方が良い。溶媒としては芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素等の炭化水素溶媒；ハロゲン化炭化水素；脂肪族エーテル；脂環式エーテル類が使用できる。好ましい溶媒は、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブロモホルム、塩化エチレン、塩化エチルデン、トリクロロエタン、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、1,2-ジオキシエタン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロビラン等のエーテル類や、ペンタン、ヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素等である。

高分子量ポリホスホシラザンを得るために、塩基性条件下でポリシラザンとリン化合物との反応を行なうのが好ましい。この場合、塩基性条件とは、反応系に塩基性化合物、例えば、第3級アミン類や立体障害性の基を有する第2級アミン類等を共存させることを意味する。このような塩基性条件は、反応溶媒中に塩基性化合物を添加することによって形成し得る他、反応溶媒として塩基性溶媒又は塩基性溶媒と前記非塩基性溶媒との混合物を用いることによって形成することができる。塩基性化合物の添加量は、反応溶媒100重量部に対し少なくとも5重量部、好ましくは20重量部以上である。塩基性化合物の添加量がこれより少ないと、著しい高分子量化の効果がなくなる。

塩基性溶媒としては、出発原料であるポリシラザン及びリン化合物を分解しないものであれば任意のものが使用できる。このようなものとしては、例えば、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミ

ン、ジエチルメチルアミン及びトリエチルアミン等のトリアルキルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン及びこれらの誘導体等の第3級アミン類の他、ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、2-ピラゾリル、及びそれらの混合物等を挙げることができる。

反応温度は反応系を被液体に保持する範囲にするのが好ましい。ポリホスホシラザンの高分子量化をさらに進めるには溶媒の沸点以上で反応させることもできるが、ポリホスホシラザンの熱分解によるゲル化を防ぐため、一般に200℃以下、好ましくは-78℃~150℃にするのが好ましい。

圧力は常圧が好ましい。加圧にすることには特に制約はないが、減圧下では、低沸点成分が留去され、収率が低下するので好ましくない。反応時間は、一般に30分から1日程度であるが、ポリホスホシラザンの高分子量化をさらに進めるには、反応時間は延長することが好ましい。

また、反応雰囲気としては原料のリン化合物及

びポリシラザンあるいは生成物のポリホスホシラザンの酸化や加水分解を防ぐため、乾燥させた不活性雰囲気、例えば乾燥窒素、乾燥アルゴン等が好ましい。

本発明の反応は貴金属等の高価な触媒を必要としない点で有利である。

生成物のポリホスホシラザンと出発原料のリン化合物とは、リン化合物の鍵状留去あるいはゲルバーミエーションクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー等によって分離することができる。

本発明の方法で得られる新規ポリホスホシラザンは、ポリシラザンの一部のケイ素-水素結合がリン化合物の水素原子や、ハロゲン原子又は有機基と縮合し、新たにケイ素-(酸素)-リン結合又はケイ素-窒素-リン結合を形成し、かつ/又は、ポリシラザンの一部の窒素-水素結合もリン化合物と縮合した構造を有する重合体である。

本発明の新規ポリホスホシラザンは、前記のことからわかるように、次の一般式(i)-(iv)で表

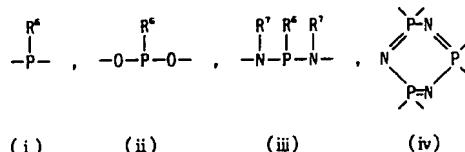
形化が可能である。また、高分子量であることによって、高温焼成時の蒸発損失を小さくでき、セラミックス收率が向上する。例えば、本発明のポリホスホシラザンによれば70%以上、さらには80%以上のセラミックス收率が得られる。

本発明のポリホスホシラザンは、雰囲気ガス下、あるいは真空中で焼成することにより、簡単にセラミックスに変換される。雰囲気ガスとしては窒素が好都合であるが、アルゴン、アンモニアを用いることもできる。また、窒素、アンモニア、アルゴン、水素等の混合ガスを利用することもできる。

焼成温度は、一般には、700~1900℃の範囲内である。焼成温度が低すぎると焼成に長時間を要し、またあまり高くしてもエネルギーコスト的に不利である。

昇温速度は、一般には、0.1℃/分~300℃/分の範囲内である。昇温速度が速すぎると焼成に長時間を要し、また速すぎると熱分解、収縮が一時に起こるためセラミックス中のクラック発生原因と

わされるリン原子を含む架橋基によって架橋された構造を有するものである。



本発明のホスホシラザンは、このような架橋基により高分子化されていることから、その分子量は、当然のことながら、原料ポリシラザンよりも増加されたものとなる。一般的には、本発明の目的とする新規ポリホスホシラザンは、数平均分子量200~500,000、好ましくは、800~200,000を有する。本発明によるポリホスホシラザンの場合、ポリホスホシラザン中のリン原子とケイ素原子との比は0.01以上5以下の範囲内にあり、かつ有機溶媒に可溶である。

本発明により得られたポリホスホシラザンは、原料ポリシラザンよりも架橋構造や分子量が増加するので、収固性が向上し、常温ですみやかな賦

なる。ポリホスホシラザンの熱分解が主としておこる600℃以下の温度範囲において昇温速度を0.5℃/分~50℃/分に制御することで良好な結果が得られる。

#### 〔発明の効果〕

本発明のポリホスホシラザンは、有機溶媒に可溶であり、各種基材に対してすぐれた接着性を有する。本発明のポリホスホシラザンは、塗布性にすぐれ、ディップコーティングや、スプレーコーティング等の簡便なコーティングにより基材上に薄膜を容易に形成することができる。そして、このようにして基材上に成形されたポリホスホシラザンの薄膜は、熱処理により、透明セラミックス膜とすることができます。このセラミックス膜は、基材に対する接着性、耐熱性、耐食性、耐磨耗性にすぐれる上、屈折率が高いという特徴を有する。従って、本発明のポリホスホシラザンは、反射防止膜等の光学材料及び光学材料のコーティング材として利用される他、マイクロエレクトロニクス、航空宇宙産業、自動車産業、建築材料等の分野に

おける新素材として応用することができる。

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

参考例 1

内容積1ℓの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターーラー、ジュワーコンデンサーを装置した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ビリジン490mℓを入れ、これを氷冷した。次にジクロロシラン51.6gを加えると白色固体状のアダクト( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ )が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら、水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア51.0gを吹き込んだ。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ビリジンを用いて洗浄した後、更に窒素雰囲気下でろ過し、ろ液850mℓを得た。ろ液5mℓから溶媒を減圧留去すると樹脂固体状ペルヒドロポリシラザン0.102gが得られた。

混合ガスとして吹き込んだ。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥テトラヒドロフランを用いて洗浄した後、さらに窒素雰囲気下でろ過してろ液820mℓを得た。溶媒を減圧留去すると粘性油状N-メチルシラザンが8.4g得られた。得られたポリマーの数平均分子量は、GPCにより測定したところ1100であった。

参考例 3

内容積1ℓの四つ口スターーラーにガス吹き込み管、メカニカルスターーラー、ジュワーコンデンサーを装置した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに乾燥ジクロロメタン300mℓ及びメチルジクロロシラン24.3g(0.211mol)を入れ、氷冷した。攪拌しながら、水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア18.1g(1.06mol)を吹き込んだ。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ジクロロメタンを用いて洗浄後、更に窒素雰囲気下でろ過した。ろ液から溶媒を減圧留去すると無色透明のメチル(ヒドロ)シラザンを8.81g得た。こ

得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ、980であった。また、このポリマーのIR(赤外吸収)スペクトル(溶媒:乾燥o-キレン;ペルヒドロポリシラザンの濃度:10.2g/ℓ)を検討すると、波数( $\text{cm}^{-1}$ )3350(見かけの吸光係数 $\epsilon = 0.557\text{g}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 及び1175のNHに基づく吸収;2170( $\epsilon = 3.14$ )のSiHに基づく吸収;1020~820のSiH及びSiNSiに基づく吸収を示すことが確認された。またこのポリマーの $^1\text{H-NMR}$ (プロトン核磁気共鳴)スペクトル(60MHz 溶媒 $\text{CDCl}_3$ /基準物質TMS)を検討すると、いずれも幅広い吸収を示していることが確認された。即ち 8 4.8及び4.4(br,SiH);1.5(br,NH)の吸収が確認された。

参考例 2

参考例1と同一の装置を用いて反応を行った。即ち、参考例1で示した四つ口フラスコに脱気した乾燥テトラヒドロフラン450mℓを入れ、これをドライアイス-メタノール浴で冷却した。次にジクロロシラン46.2gを加えた。この溶液を冷却し、攪拌しながら無水メチルアミン44.2gを窒素との

の生成物の数平均分子量はGPCにより測定したところ、380であった。

参考例 4

参考例1で得られたペルヒドロポリシラザンのビリジン溶液(ペルヒドロポリシラザンの濃度:5.25重量%)120mℓを、内容積300mℓの耐圧反応容器に入れ、アルミニウムトリイソプロポキシド13.0g(0.0636mol)を加え、密閉系で120℃で3時間攪拌しながら反応を行なった。反応終了後、反応混合物をろ過し、ろ液としてポリアルミノシラザンを得た。

実施例 1

内容積1ℓの四つ口フラスコに、ガス吹き込み管、メカニカルスターーラー、ジュワーコンデンサーを装置した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、トリメチルホスファイト410mℓ(3.50mol)を四つ口フラスコに入れ、参考例1で得られたペルヒドロポリシラザンのビリジン溶液(ペルヒドロポリシラザンの濃度:5.0重量%)300mℓを加え、窒素気流下で80℃で3時間攪拌しながら反応を行

なった。反応終了後、溶媒をo-キシレンに置換した後、反応混合物を遠心分離し、ろ過してろ液を得た。ろ液の溶媒を圧力10mmHg、温度40℃で減圧留去したところ、溶媒再可溶性の無い茶色粉末を得られた。

反応生成物の数平均分子量はGPCで測定したところ、1515であった。そのIRスペクトルを分析したところ、波数3400cm<sup>-1</sup>、1200cm<sup>-1</sup>にNHに基づく吸収、2200cm<sup>-1</sup>にSiHに基づく吸収、1020-820cm<sup>-1</sup>にSiH及びNSiNに基づく吸収、2950cm<sup>-1</sup>、2850cm<sup>-1</sup>、1460cm<sup>-1</sup>にCHに基づく吸収、1080cm<sup>-1</sup>にSiOに基づく吸収が観測された。

上記反応生成物をアンモニア中で1000℃まで昇温速度3℃/分で加熱し、熱分解することで、茶灰色の固体を77.1重量%の收率で得た。この固体の元素分析の値は、重量基準で、Si;44.2%、N;21.1%、O;28.5%、P;3.43%であった。

#### 実施例2

実施例1で得られたポリホスホシラザンのo-キシレン溶液(ポリホスホシラザンの濃度5.0重量%)

ころ、2304であった。そのIRスペクトルを分析したところ、波数3400cm<sup>-1</sup>、1200cm<sup>-1</sup>にNHに基づく吸収、2200cm<sup>-1</sup>にSiHに基づく吸収、1020-850cm<sup>-1</sup>にSiH及びNSiNに基づく吸収、2900cm<sup>-1</sup>、2800cm<sup>-1</sup>、1480cm<sup>-1</sup>、1460cm<sup>-1</sup>にCHに基づく吸収、1080cm<sup>-1</sup>にCNに基づく吸収が観測された。さらにその<sup>1</sup>HNMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>、TMS内部基準)を分析したところ、δ4.7ppm(br, SiH<sub>2</sub>)、δ4.3ppm(br, SiH<sub>2</sub>)、δ2.7ppm、δ2.5ppm(CH<sub>2</sub>N)、1.3ppm(br, NH)の吸収が観測された。

この反応生成物をアンモニア中で1000℃まで昇温速度3℃/分で加熱し、熱分解することで、黒色固体を92.6重量%の收率で得た。得られたセラミックスの元素分析の値は重量基準で、Si;58%、N;24.4%、C;4.3%、O;9.22%、P;4%であった。

また、この反応生成物のo-キシレン溶液(ポリホスホシラザンの濃度5.0重量%)を実施例2と同様にスピンコータでシリコン基板にコーティングし、800℃まで昇温速度3℃/分で加熱したところ、得られたセラミックス薄膜の膜厚は940Å、屈折率

をスピンコータによって窒素雰囲気下でシリコン基板にコーティングした。このコーティング薄膜を窒素中で800℃まで昇温速度3℃/分で加熱し、透明なSi-N-P系セラミックス薄膜を得た。

このセラミックス薄膜の膜厚及び屈折率をエリプソメータにて測定したところ、膜厚958Å、屈折率1.9であった。

#### 実施例3

内容積100mLの四つロフラスコにガス吹き込み管、メカニカルスター、ジュワーコンデンサーを装備した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、参考例1で得られたペルヒドロポリシラザンのo-キシレン溶液(ペルヒドロポリシラザンの濃度:5.0重量%)10mLを四つロフラスコに入れ、さらにヘキサメチルホスホラストリアミド2mL(0.01mol)を加えて、窒素気流下80℃で3時間攪拌しながら反応を行なった。室温に冷却後、反応生成物の溶媒を圧力10mmHg、温度40℃で減圧留去したところ、茶色粉末が得られた。

反応生成物の数平均分子量はGPCで測定したと

ころ、1.8であった。

#### 実施例4

内容積200mLの四つロフラスコに、ガス吹き込み管、メカニカルスター、ジュワーコンデンサーを装備した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、参考例1で得られたペルヒドロポリシラザンのピリジン溶液(ペルヒドロポリシラザン)の濃度:5.0重量%)30mLを四つロフラスコに入れ、ホスホニトリッククロライドトリマーのピリジン溶液(ホスホニトリッククロライドトリマーの濃度:3.70重量%)21.7mLを加え、窒素気流下、室温で25時間攪拌しながら反応を行なった。反応終了後、溶媒をo-キシレンに置換した後ろ過し、ろ液を得た。

ろ液中のポリホスホシラザンの数平均分子量をGPCで測定したところ1299であった。そのホスホシラザンのIRスペクトルを分析したところ、波数3400cm<sup>-1</sup>、1200cm<sup>-1</sup>にNHに基づく吸収、2200cm<sup>-1</sup>にSiHに基づく吸収、1020-820cm<sup>-1</sup>にSiH及びNSiNに基づく吸収、1220cm<sup>-1</sup>にPNに基づく吸収が観測さ

れた。

#### 実施例 5

実施例4で得られたポリホスホシラザンのo-キシレン溶液(ポリホスホシラザンの濃度、10重量%)をディップコートによってガラス基板にコーティングした。このコーティング薄膜を窒素中で200℃まで昇温速度3℃/分で加熱し、透明なSi-N-P膜を得た。

このセラミックス薄膜の膜厚及び屈折率は5600Å及び1.6であった。

#### 実施例 6

内容積100mLの四つロフラスコに実施例1と同様に装置して反応器内部を乾燥窒素で置換した。参考例2で得られたN-メチルポリシラザンのγ-ピコリン溶液(N-メチルポリシラザンの濃度10.0重量%)30mLを四つロフラスコに入れ、さらにトリメチルホスファイト1.2mL(0.01mol)を加えて窒素気流下80℃で3時間攪拌しながら、反応を行った。生成した茶褐色の沈殿を遠心分離し、さらに上清をろ過し、ろ液の溶媒を実施例1と同様に減圧留去し

板にコーティングした。このコーティング薄膜を窒素中で800℃まで昇温速度30℃/分で加熱し、透明なSi-N-P薄膜を得た。このセラミックス薄膜の膜厚及び屈折率は9500Å及び1.8であった。

#### 実施例 9

内容積100mLの四つロフラスコに実施例1と同様に装置して、反応器内部を乾燥窒素で置換した。参考例4で得られたポリアルミノシラザンのo-キシレン溶液(ポリアルミノシラザンの濃度5.0重量%)40mLを四つロフラスコに入れ、さらにヘキサメチルホスホラストリアミド4.0mL(0.02mol)を加えて窒素気流下80℃で3時間攪拌しながら反応を行った。反応生成物をろ過し、得られたろ液の溶媒を実施例1と同様に減圧留去したところ、黄色固体1.5gが得られた。

この反応生成物のo-キシレン溶液(ポリホスホアルミノシラザンの濃度5.0重量%)を実施例2と同様にスピニコータにてシリコン基板にコーティングし、800℃まで昇温速度3℃/分で加熱したところ得られたセラミックス薄膜の膜厚は960Å、屈

たところ、淡茶褐色のゴム状固体が得られた。

また、この反応生成物のγ-ピコリン溶液(ポリホスホシラザンの濃度5.0重量%)を実施例2と同様にスピニコータでシリコン基板にコーティングし、800℃まで昇温速度3℃/分で加熱したところ、得られたセラミックス薄膜の膜厚は876Å、屈折率1.8であった。

#### 実施例 7

参考例3で得られたメチルヒドロポリシラザンのo-キシレン溶液(メチルヒドロポリシラザンの濃度6.0重量%)100mLを内容積300mLの耐圧反応容器に入れ、五塩化リン4.2g(0.02mol)を加えて密閉系で120℃で3時間攪拌しながら反応を行なった。白色沈殿をろ別し、ろ液の溶媒を実施例1と同様に減圧留去したところ、無色透明なゴム状固体が4.8g得られた。

#### 実施例 8

実施例7で得られたポリホスホシラザンのo-キシレン溶液(ポリホスホシラザンの濃度10重量%)を、はけ塗りによって窒素雰囲気下でシリコン基

折率は1.8であった。

#### 比較例 1

参考例1で得られたペルヒドロポリシラザンのo-キシレン溶液(ペルヒドロポリシラザンの濃度:5.0重量%)をスピニコータによって窒素雰囲気下でシリコン基板にコーティングした。このコーティング膜を窒素中で800℃まで昇温速度3℃/分で加熱し、透明な窒化珪素薄膜を得た。このセラミックス薄膜の膜厚及び屈折率をエリプシンメータにて測定したところ、膜厚810Å、屈折率1.6であった。

#### 比較例 2

参考例1で得られたペルヒドロポリシラザンのo-キシレン溶液(ペルヒドロポリシラザンの濃度:10.0重量%)をディップコートによってガラス基板にコーティングした。このコーティング薄膜を窒素中で200℃まで昇温速度3℃/分で加熱し、透明な窒化珪素薄膜を得た。このセラミックス薄膜の膜厚及び屈折率はそれぞれ6100Å及び1.3であった。

#### 比較例 2

参考例3で得られたメチルヒドロポリシラザンのo-キシレン溶液(メチルヒドロポリシラザンの濃度:6.0重量%)をはけ塗りによって窒素雰囲気下でシリコン基板にコーティングした。このコーティング薄膜を窓窓中で800℃まで昇温速度3℃/分で加熱し、透明な硬化珪素薄膜を得た。このセラミックス薄膜の膜厚及び屈折率は9130Å及び1.6であった。

特許出願人 東燃株式会社  
復代理人 弁理士 池浦敏明  
(ほか1名)

第1頁の続き

②発明者 磯田 武志 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内